

F
PCT/IB 05 / 0 2 1 2 3

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

(2 6 . 0 7 . 0 5)

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

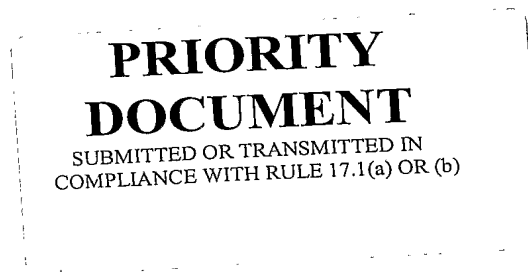
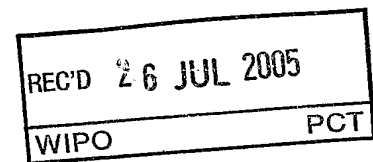
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

2004-3213

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 1 6 9 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 1 6 9 5 3]

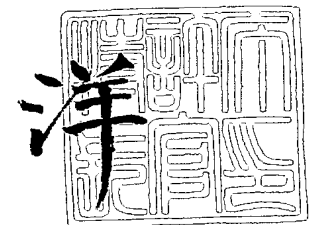
出 願 人
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社
 住友電気工業株式会社



2 0 0 5 年 3 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 7 7 7 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA14G885
【提出日】 平成16年 7月26日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C01B 3/56
H01M 8/06

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 青山 智

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 佐藤 博道

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内
【氏名】 上村 卓

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内
【氏名】 水野 修

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内
【氏名】 吉田 健太郎

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内
【氏名】 井原 寛彦

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 110000028
【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所
【代表者】 下出 隆史
【電話番号】 052-218-5061
【連絡先】 担当は井上佳知

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 133917
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0105457

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水素を選択的に透過させる水素透過膜であって、
バナジウム (V) を含む金属ベース層と、
パラジウム (Pd) を含む金属被覆層と、
前記金属ベース層と前記金属被覆層との間に形成されると共に、前記金属ベース層および前記金属被覆層よりも融点が高く水素透過性を有する金属によって形成される中間層とを備える水素透過膜。

【請求項 2】

請求項 1 記載の水素透過膜であって、
前記中間層を形成する前記金属は、単一の金属元素により構成される水素透過膜。

【請求項 3】

請求項 2 記載の水素透過膜であって、
前記金属元素は、タンタル (Ta) または (Nb) である水素透過膜。

【請求項 4】

請求項 1 記載の水素透過膜であって、
前記中間層を形成する前記金属は、合金である水素透過膜。

【請求項 5】

請求項 4 記載の水素透過膜であって、
前記中間層は、前記金属ベース層および前記金属被覆層よりも融点が高い金属である主金属と、添加金属とから成る合金によって形成される水素透過膜。

【請求項 6】

請求項 5 記載の水素透過膜であって、
前記主金属は、5 族金属である水素透過膜。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 記載の水素透過膜であって、
前記添加金属は、バナジウム (V) またはパラジウム (Pd) である水素透過膜。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 記載の水素透過膜であって、
前記中間層は、前記金属ベース層に接する第 1 中間層と、前記金属被覆層に接する第 2 中間層とを備え、
前記第 1 中間層は前記添加金属としてバナジウム (V) を備え、
前記第 2 中間層は前記添加金属としてパラジウム (Pd) を備える水素透過膜。

【請求項 9】

請求項 5 または 6 記載の水素透過膜であって、
前記添加金属は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、モリブデン (Mo)、チタン (Ti) から選択される少なくとも 1 種の金属を含む水素透過膜。

【請求項 10】

請求項 5 または 6 記載の水素透過膜であって、
前記添加金属は、銀 (Ag)、ガドリニウム (Gd)、イットリウム (Y)、白金 (Pt) から選択される少なくとも 1 種の金属を含む

水素透過膜。

【請求項 11】

請求項 5 または 6 記載の水素透過膜であって、

前記中間層は、前記金属ベース層に接する第 1 中間層と、前記金属被覆層に接する第 2 中間層とを備え、

前記第 1 中間層は、前記添加金属として、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、チタン (Ti) から選択される少なくとも 1 種の金属を含み

、前記第 2 中間層は、前記添加金属として、銀 (Ag)、ガドリニウム (Gd)、イットリウム (Y)、白金 (Pt) から選択される少なくとも 1 種の金属を含む

水素透過膜。

【請求項 12】

燃料電池であって、

プロトン伝導性を有する電解質層と、該電解質層の少なくとも一方の面上に形成された水素透過膜と、を備える電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に対して、酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、

前記電解質膜の他方の面に対して、水素を含有する燃料ガスを供給する燃料ガス供給部と、

を備え、

前記水素透過膜は、請求項 1 ないし 11 いずれか記載の水素透過膜である

燃料電池。

【請求項 13】

水素を含有する水素含有気体から水素を抽出する水素抽出装置であって、

請求項 1 ないし 11 いずれか記載の水素透過膜と、

前記水素透過膜の第 1 の面上に形成され、前記水素含有気体が通過する水素含有気体流路と、

前記水素透過膜の第 2 の面上に形成され、前記水素透過膜を透過して前記水素含有気体から抽出された水素が通過する抽出水素流路と

を備える水素抽出装置。

水素抽出装置。

【請求項 14】

水素を選択的に透過させる水素透過膜の製造方法であって、

(a) バナジウム (V) を含む金属ベース層を用意する工程と、

(b) 前記金属ベース層上に、合金からなる中間層を形成する工程と、

(c) 前記中間層上に、パラジウム (Pd) を含む金属被覆層を形成する工程と、

を備え、

前記合金は、前記金属ベース層および前記金属被覆層よりも融点が高く水素透過性を有する合金である水素透過膜の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素透過膜

【技術分野】

【0001】

この発明は、水素を選択的に透過する水素透過膜に関する。

【背景技術】

【0002】

水素含有ガスから水素を抽出するために、従来、水素透過性金属を含む層を備える水素透過膜が用いられてきた。例えば、バナジウム（V）等から成る水素透過性金属ベース層の両面に、セラミックス等の水素透過性中間層を介して、パラジウム（Pd）等を含有する水素透過性金属被覆層を設けた5層構造の水素透過膜が知られている（特許文献1参照）。このような水素透過膜では、水素透過性中間層を設けることによって、金属被覆が金属ベース層に拡散して水素透過性が低下してしまうのを防止している。

【0003】

【特許文献1】 特開平7-185277号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記のようなセラミックスから成る水素透過性中間層は、水素を、分子の状態で透過させる。そのため、水素透過性金属ベース層と水素透過性中間層との間、あるいは、水素透過性金属被覆層と水素透過性中間層との間を水素が移動する際には、水素分子の解離反応あるいは再結合反応が必要となり、このことは、水素透過膜全体における水素透過性能を向上させる際の妨げとなっていた。

【0005】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、水素分子の解離反応および再結合反応を伴うことなく、水素透過膜における金属拡散を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、水素を選択的に透過させる水素透過膜であって

バナジウム（V）を含む金属ベース層と、

パラジウム（Pd）を含む金属被覆層と、

前記金属ベース層と前記金属被覆層との間に形成されると共に、前記金属ベース層および前記金属被覆層よりも融点が高く水素透過性を有する金属によって形成される中間層と

を備えることを要旨とする。

【0007】

以上のように構成された本発明の水素透過膜によれば、金属ベース層と金属被覆層との間に中間層を設けることで、金属ベース層と金属被覆層との間の金属拡散を抑え、金属拡散に起因する水素透過膜の性能低下を防止することができる。ここで、中間層を、水素透過性を有する金属により形成しているため、金属ベース層と中間層との間、および中間層と金属被覆層との間を水素が移動する際に、水素分子の解離反応や結合反応を要することがない。したがって、中間層を設けることによる水素透過膜全体の水素透過性能の低下を抑えることができる。また、中間層を、金属ベース層および金属被覆層よりも融点が高い金属によって形成しているため、金属ベース層と金属被覆層との間の金属拡散を抑える効果をより高めることができる。

【0008】

本発明の水素透過膜において、前記中間層を形成する前記金属は、単一の金属元素により構成されることとしても良い。

【0009】

このような構成とすれば、簡素な構成により、金属ベース層と金属被覆層との間の金属拡散を防止する効果を得ることができる。ここで、前記金属元素は、タンタル (Ta) または (Nb) とすることができる。

【0010】

本発明の水素透過膜において、前記中間層を形成する前記金属は、合金であることとしても良い。

【0011】

このような構成とすれば、中間層を合金により形成しているため、水素透過膜内に水素が固溶する際の中間層の膨張を抑えることができ、水素透過膜全体の耐久性を高めると共に、水素透過膜の性能低下を防止することができる。ここで、合金とは、固溶体や金属間化合物、あるいはこれらの混合物など、いずれの態様であっても良い。

【0012】

本発明の水素透過膜において、前記中間層は、前記金属ベース層および前記金属被覆層よりも融点が高い金属である主金属と、添加金属とから成る合金によって形成されることとしても良い。金属ベース層および金属被覆層よりも融点が高い主金属としては、5族金属を用いることが可能である。

【0013】

本発明の水素透過膜において、前記添加金属は、バナジウム (V) またはパラジウム (Pd) であることとしても良い。

【0014】

添加金属として V を用いる場合には、添加金属が金属ベース層へと拡散することに起因する金属ベース層における水素透過性能の低下を防止することができる。添加金属として Pd を用いる場合には、添加金属が金属被覆層へと拡散することに起因する金属被覆層における水素透過性能の低下を防止することができる。

【0015】

あるいは、本発明の水素透過膜において、
前記中間層は、前記金属ベース層に接する第1中間層と、前記金属被覆層に接する第2中間層とを備え、
前記第1中間層は前記添加金属としてバナジウム (V) を備え、
前記第2中間層は前記添加金属としてパラジウム (Pd) を備える
こととしても良い。

【0016】

このような構成とすれば、添加金属が金属ベース層へと拡散することに起因する金属ベース層における水素透過性能の低下を防止する効果と共に、添加金属が金属被覆層へと拡散することに起因する金属被覆層における水素透過性能の低下を防止する効果を得ることができる。

【0017】

また、本発明の水素透過膜において、前記添加金属は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、モリブデン (Mo)、チタン (Ti) から選択される少なくとも1種の金属を含むこととしても良い。

【0018】

このような構成とすれば、添加金属が金属ベース層に拡散することに起因する金属ベース層における水素透過性能の低下を防止することができる。

【0019】

あるいは、本発明の水素透過膜において、前記添加金属は、銀 (Ag)、ガドリニウム (Gd)、イットリウム (Y)、白金 (Pt) から選択される少なくとも1種の金属を含むこととしても良い。

【0020】

このような構成とすれば、添加金属が金属被覆層に拡散することに起因する金属被覆層

における水素透過性能の低下を防止することができる。

【0021】

また、本発明の水素透過膜において、
前記中間層は、前記金属ベース層に接する第1中間層と、前記金属被覆層に接する第2中間層とを備え、

前記第1中間層は、前記添加金属として、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、チタン (Ti) から選択される少なくとも1種の金属を含み

、
前記第2中間層は、前記添加金属として、銀 (Ag)、ガドリニウム (Gd)、イットリウム (Y)、白金 (Pt) から選択される少なくとも1種の金属を含むこととしても良い。

【0022】

このような構成とすれば、添加金属が金属ベース層へと拡散すること起因する金属ベース層における水素透過性能の低下を防止する効果と共に、添加金属が金属被覆層へと拡散すること起因する金属被覆層における水素透過性能の低下を防止する効果を得ることができる。

【0023】

本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、水素透過膜の製造方法や、水素透過膜を利用した水素分離装置、あるいは水素透過膜を利用した燃料電池などの形態で実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

- A. 水素透過膜の構造:
- B. 水素透過膜の製造方法:
- C. 他の実施例:
- D. 水素透過膜を用いた装置:
- E. 変形例:

【0025】

- A. 水素透過膜の構造:

図1は、第1実施例である水素透過膜10の構成の概略を表わす断面模式図である。水素透過膜10は、金属ベース層12と、金属ベース層の両面上に形成される中間層14と、各々の中間層14上に形成される金属被覆層16と、から成る5層構造を有している。

【0026】

金属ベース層12は、バナジウム (V)、あるいはVを主要な構成成分として50%を越える割合で含むバナジウム合金など、Vを含む金属によって形成されており、優れた水素透過性を示す金属層である。

【0027】

金属被覆層16は、パラジウム (Pd)、あるいはPdを主要な構成成分として50%を越える割合で含むパラジウム合金など、Pdを含む金属によって形成されている。この金属被覆層16は、水素透過膜の表面における水素分子の解離反応あるいは水素分子への結合反応を促進する活性を有する触媒層として機能する層である。

【0028】

中間層14は、水素透過性を有する金属であって、金属ベース層12を構成する金属および金属被覆層16を構成する金属よりも融点の高い金属によって形成される層である。本実施例の中間層14は、タンタル (Ta) によって形成されている。この中間層14は、金属ベース層12と金属被覆層16との間の金属拡散を防止するために設けられる層である。なお、水素透過性を有すると共に、金属ベース層12を構成する金属および金属被覆層16を構成する金属よりも融点の高い金属として、Taに代えて、Taと同様に5族金属に属するニオブ (Nb) を用いて、中間層14を構成することとしても良い。

【0029】

B. 水素透過膜の製造方法:

図2は、水素透過膜10の製造方法を表わす工程図である。水素透過膜10を製造する際には、まず、金属ベース層12となるVを含有する金属層を用意する(ステップS100)。このステップS100では、用意した金属ベース層12の表面をアルカリ溶液でエッチングして、表面に形成された酸化膜等の不純物の除去を行なっている。

【0030】

ステップS100の次には、用意した金属ベース層12の両面のそれぞれに、Taから成る中間層14を形成する(ステップS110)。中間層14は、例えば、無電解メッキや電解メッキ等のメッキ処理、あるいはPVD法やCVD法によって形成することができる。その後、それぞれの中間層14上に、Pdを含有する金属被覆層16を形成し(ステップS120)、水素透過膜を完成する。金属被覆層16は、例えば、無電解メッキや電解メッキ等のメッキ処理、あるいはPVD法やCVD法によって形成することができる。

【0031】

なお、水素透過膜10を製造する際には、用途に基づいて定められる要求される水素透過性能や強度に応じて、各層の厚みを設定すればよい。例えば、金属ベース層12は、10~100 μm とすることができる。また、金属被覆層16は、0.1~10 μm とすることができる。金属被覆層16は、既述したように触媒層として機能する層であるため、金属ベース層12に比べて薄くすることができる。また、中間層は、金属ベース層12と金属被覆層16との間の金属拡散を防止するために両者の間に介在していればよい。また、金属被覆層16よりもさらに薄く形成しても良く、例えば、0.01~10 μm とすることができる。

【0032】

本実施例の水素透過膜10によれば、水素透過性を有する金属から成る中間層14を設けることにより、金属ベース層12と金属被覆層16との間の金属拡散を抑え、金属拡散に起因する水素透過膜10の性能低下を防止することができる。ここで、中間層14を、金属ベース層12あるいは金属被覆層16と同様に、水素原子(あるいはプロトン)の状態で水素を透過させる金属により形成しているため、金属ベース層12と中間層14との間で水素が移動する際に、水素分子の解離反応や結合反応を要することがない。したがって、中間層14を設けることによる水素透過膜全体の水素透過性能の低下を抑えることができる。また、中間層14を、金属ベース層12および金属被覆層16よりも融点が高い金属によって形成しているため、金属ベース層12と金属被覆層16との間の金属拡散を抑える効果をより高めることができる。一般に、金属は、融点が高い金属ほど金属拡散を起こしにくいという性質を有しているため、金属ベース層12および金属被覆層16よりも高融点である合金によって中間層を形成することで、金属拡散を抑える効果をより高めることが可能となるのである。

【0033】

ここで、本実施例の水素透過膜10の性能を調べた実験結果について説明する。この実験では、実施例の水素透過膜10と、中間層14を有しない比較例としての水素透過膜との間で、性能を比較している。実験結果における水素透過膜10と、比較例の水素透過膜の具体的な条件を以下に示す。ここで、水素透過膜10は、図1に示す5層構造を有しており、比較例の水素透過膜は、金属ベース層12の両面を金属被覆層16で被覆した3層構造を有している。なお、この実験例では、中間層14は、PVDである電子ビーム蒸着により形成した。

水素透過膜10; 金属ベース層12(厚さ100 μm のV層)、中間層14(厚さ0.03 μm のTa層)、金属被覆層16(厚さ0.1 μm のPd層);
比較例; 金属ベース層12(厚さ100 μm のV層)、中間層14(無し)、金属被覆層16(厚さ0.1 μm のPd層);

【0034】

これら2種類の水素透過膜のそれぞれについて、500℃の温度条件下において、一方

の面側に 0.2 MPa の水素ガスを流し、他方の面側に 0.1 MPa の水素ガスを流しつつ、水素透過係数を求め、水素透過係数の経時的な変化を調べた。実験結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、中間層 14 を有する水素透過膜 10 は、経過時間（水素透過膜を水素気流中に晒す運転時間）に関わらず、中間層 14 を有しない比較例の水素透過膜に比べて高い水素透過係数を示した。すなわち、上記条件下でそれぞれの水素透過膜を水素気流中に晒して 20 分ごとに水素透過係数を求めると、水素透過膜 10 は、 $75 \text{ (Nm}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}^{0.5})$ 程度で安定した水素透過係数を示した。これに対し、比較例の水素透過膜 10 は、 $25 \text{ (Nm}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}^{0.5})$ 程度の水素透過係数を示した。このように、中間層 14 を設けることで、水素透過膜における水素透過係数をより高く維持できることが示された。

【0035】

C. 他の実施例：

第 1 実施例では、中間層 14 は、単一の金属元素により構成されることとしたが、水素透過性を有すると共に金属ベース層 12 および金属被覆層 16 に比べて融点が高い合金により構成することとしても良い。このような構成を、第 2 から第 7 実施例として以下に示す。

【0036】

C-1. 第 2 実施例：

第 2 実施例の水素透過膜は、第 1 実施例と同様に、図 1 に示した 5 層構造を有している。第 2 実施例の水素透過膜では、中間層 14 は、主金属であるタンタル (Ta) と、添加金属であるバナジウム (V) とから成る合金 (Ta-V 合金) によって形成されている。Ta は、それ自身が水素透過性を示すと共に、V および Pd よりも高融点であるが、添加金属である V と共に合金化して得られる合金もまた、水素透過性を示すと共に、V および Pd よりも高融点であり、金属ベース層 12 を構成する金属および金属被覆層 16 を構成する金属よりも高融点である。なお、第 2 実施例の水素透過膜、および、以下に説明する第 3 実施例以降の実施例の水素透過膜もまた、第 1 実施例の水素透過膜と同様にして製造することができる。例えば、第 2 実施例の水素透過膜を製造するには、図 2 に示した製造工程のステップ S110 において、例えば、無電解メッキや電解メッキ等のメッキ処理、あるいは PVD 法や CVD 法によって、Ta-V 合金層を形成すればよい。

【0037】

このような第 2 実施例の水素透過膜 10 によれば、第 1 実施例と同様の効果に加えて、さらに以下のような効果を奏する。すなわち、第 2 実施例の水素透過膜 10 によれば、中間層 14 を合金により形成しているため、中間層 14 の水素膨張を抑え、水素透過膜 10 全体の耐久性を高めると共に、水素透過膜 10 の性能低下を防止することができる。ここで、水素透過性を有する金属は、一般に、水素を固溶する際に膨張する（以下、水素膨張という）性質を有しているが、合金は、単体金属に比べて水素膨張の程度が小さい。そのため第 2 実施例によれば、中間層 14 が水素膨張することに起因する水素透過膜の耐久性の低下を抑えることができる。

【0038】

また、Ta は、V を含む金属ベース層 12 や Pd を含む金属被覆層 16 に比べて水素膨張の程度が大きいという性質を有しているが、Ta-V 合金は、Ta に比べて水素膨張の程度が小さい。そのため第 2 実施例によれば、第 1 実施例に比べて、中間層 14 と、隣接する金属ベース層 12 あるいは金属被覆層 16 との間の水素膨張の程度の差が小さくなり、隣接する層間での水素膨張率の差に起因する水素透過膜の耐久性低下を抑えることができる。したがって、第 2 実施例の水素透過膜は、第 1 実施例の水素透過膜に比べて、さらに水素透過膜の耐久性向上させることができる。

【0039】

また、本実施例の水素透過膜 10 によれば、中間層 14 を構成する合金として、主金属である Ta に加える添加金属として、金属ベース層 12 の構成金属と同種の V を用いているため、金属拡散に起因する水素透過膜の性能低下を防止する効果を、さらに高めること

ができる。金属拡散は、一般に、濃度が高い側から低い側へと拡散することによって進行するため、V濃度の低い中間層からV濃度の高い金属ベース層12へとVが拡散することはほとんど無い。そのため、金属ベース層12を構成する金属であるVを添加金属として用いることで、中間層を構成する添加金属が金属ベース層12へと拡散することに起因する金属ベース層12における水素透過性能の低下を防止することができる。また、たとえ中間層から金属ベース層12側へとVが拡散したとしても、金属ベース層12の構成金属と同種の金属であるため、金属ベース層12の水素透過性能が低下することがない。

【0040】

C-2. 第3実施例:

第2実施例では、中間層14を構成する合金に含まれる添加金属としてVを用いたが、Vに代えてPdを用いても良い。すなわち、図1の水素透過膜10において、中間層14を、主金属であるTaと、添加金属であるPdとから成る合金により形成しても良い。

【0041】

上記のような第3実施例の水素透過膜によっても、第2実施例と同様の効果が得られる。すなわち、中間層を設けることで、金属ベース層と金属被覆層との間の金属拡散を防止することができる。また、各層間を水素が移動する際に水素分子の解離反応や結合反応を要しないため、中間層を設けることによる水素透過膜全体の水素透過性能の低下を抑えることができる。また、金属ベース層12および金属被覆層16よりも融点が高い金属によって中間層を構成することで、金属拡散防止の効果を高めることができる。さらに、合金によって中間層を構成することで、中間層の水素膨張を抑え、水素透過膜における水素透過性能の低下を抑えると共に、水素透過膜の耐久性を向上させることができる。

【0042】

さらに、中間層14に含まれる添加金属としてPdを用いることで、金属拡散に起因する水素透過膜の性能低下を防止する効果を、さらに高めることができる。すなわち、Pd濃度が低い中間層からPd濃度が高い金属被覆層16への金属拡散は起こり難いため、中間層を構成する添加金属が金属被覆層16へと拡散することに起因する金属被覆層16における水素透過性能の低下を防止することができる。また、たとえ中間層から金属被覆層16へとPdが拡散したとしても、金属被覆層16の構成金属と同種の金属であるため、金属被覆層16の水素透過性能が低下することがない。

【0043】

C-3. 第4実施例:

図1の水素透過膜10において、主金属であるTaと共に中間層14を構成する添加金属は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)から選択される少なくとも1種の金属を含むこととしても良い。このような構成としても、第2実施例と同様の効果が得られる。さらに、添加金属として列記した上記金属は、V中に拡散してもVの水素透過性能を低下させ難いという性質を有している。そのため、上記金属を添加金属として用いることで、添加金属が金属ベース層12中に拡散することに起因する水素透過膜全体の水素透過性能の低下を防止することができる。

【0044】

C-4. 第5実施例:

図1の水素透過膜10において、主金属であるTaと共に中間層14を構成する添加金属は、銀(Ag)、ガドリニウム(Gd)、イットリウム(Y)、白金(Pt)から選択される少なくとも1種の金属を含むこととしても良い。このような構成としても、第2実施例と同様の効果が得られる。さらに、添加金属として列記した上記金属は、Pdと合金化することによりPdの水素透過性能を高めるといった性質を有している。そのため、上記金属を添加金属として用いることで、添加金属が金属被覆層16に拡散することに起因する水素透過膜全体の水素透過性能の低下を防止することができる。

【0045】

C-5. 第6実施例:

図4は、第6実施例の水素透過膜110の構成の概略を現わす断面模式図である。水素

透過膜 110 は、第 2 実施例の水素透過膜 10 と同様の金属ベース層 12 と金属被覆層 16 はとの間に、第 1 中間層 114 と第 2 中間層 115 とを有する 7 層構造を有している。ここで、金属ベース層 12 の両面上に形成された第 1 中間層 114 は、第 2 実施例の水素透過膜 10 が備える中間層 14 と同様に、主金属である Ta と添加金属である V との合金によって形成されている。また、第 1 中間層 114 と金属被覆層 16 との間に形成された第 2 中間層 115 は、第 3 実施例の水素透過膜が備える中間層と同様に、主金属である Ta と添加金属である Pd との合金によって形成されている。

【0046】

このような構成としても、水素透過性を有する高融点合金から成る中間層を有することによる既述した効果が得られる。さらに、添加金属として V を備える第 1 中間層 114 を設けることで、第 2 実施例と同様に、添加金属が金属ベース層 12 に拡散することに起因する水素透過性能の低下を抑えることができる。また、添加金属として Pd を備える第 2 中間層 115 を設けることで、第 3 実施例と同様に、添加金属が金属被覆層 16 に拡散することに起因する水素透過性能の低下を防止することができる。

【0047】

C-6. 第 7 実施例:

図 4 の水素透過膜 110 において、第 1 中間層 114 が備える添加金属として、第 4 実施例と同様に、Co、Ni、Cu、Mo、Ti から選択される少なくとも 1 種の金属を用い、第 2 中間層 115 が備える添加金属として、第 5 実施例と同様に、Ag、Gd、Y、Pt から選択される少なくとも 1 種の金属を用いることとしても良い。このような構成としても、水素透過性を有する高融点合金から成る中間層を有することによる既述した効果が得られる。さらに、添加金属として Co、Ni、Cu、Mo、Ti の内の少なくとも 1 種を備える第 1 中間層 114 を設けることで、第 4 実施例と同様に、添加金属が金属ベース層 12 に拡散することに起因する水素透過性能の低下を抑えることができる。また、添加金属として Ag、Gd、Y、Pt の内の少なくとも 1 種を備える第 2 中間層 115 を設けることで、第 5 実施例と同様に、添加金属が金属被覆層 16 に拡散することに起因する水素透過性能の低下を防止することができる。

【0048】

なお、第 6 実施例における第 1 中間層と第 2 中間層との組み合わせと、第 7 実施例における第 1 中間層と第 2 中間層との組み合わせとを入れ替える構成も可能である。すなわち、添加金属として V を用いた第 6 実施例の第 1 中間層 114 と、添加金属として Ag、Gd、Y、Pt から選択される少なくとも 1 種の金属を用いた第 7 実施例の第 2 中間層とを備える水素透過膜とすることができる。あるいは、添加金属として Co、Ni、Cu、Mo、Ti から選択される少なくとも 1 種の金属を用いた第 7 実施例の第 1 中間層と、添加金属として Pd を用いた第 6 実施例の第 2 中間層 115 とを備える水素透過膜とすることができる。このような場合にも、用いる添加金属に応じた既述した効果がそれぞれ得られる。

【0049】

D. 水素透過膜を用いた装置:

D-1. 水素抽出装置:

図 5 は、第 1 実施例の水素透過膜 10 を利用した水素抽出装置 20 の構成を表わす断面模式図である。水素抽出装置 20 は、複数の水素透過膜 10 を積層した構造を有しており、図 5 では、水素透過膜 10 の積層に関わる構成についてのみ示している。水素抽出装置 20 では、積層される各水素透過膜 10 間に、水素透過膜 10 の外周部と接合する支持部 22 が配設されており、支持部 22 によって各水素透過膜 10 間に所定の空間が形成されている。支持部 22 は、水素透過膜 10 との接合が可能であって十分な剛性を有していればよい。例えばステンレス鋼 (SUS) 等の金属材料により形成することで、金属層である水素透過膜 10 と容易に接合可能となる。

【0050】

各水素透過膜 10 間に形成される上記所定の空間は、水素含有ガス路 24 とパージガス

路 26 とを交互に形成する。各々の水素含有ガス路 24 に対しては、図示しない水素含有ガス供給部より、水素抽出の対象となる水素含有ガスが供給される。また、各々のパージガス路 26 に対しては、図示しないパージガス供給部から、水素濃度が十分に低いパージガスが供給される。水素含有ガス路 24 に供給されたガス中の水素は、水素濃度差に従ってパージガス路 26 側へと水素透過膜 10 を透過することによって、水素含有ガスから抽出される。

【0051】

このような水素抽出装置 20 によれば、第 1 実施例の水素透過膜 10 を備えることにより、金属拡散に起因する水素透過性能の低下を防止して、水素抽出装置 20 の性能低下を防ぐことができる。水素抽出装置 20 に用いる水素透過膜は、他の実施例の水素透過膜であっても良い。この場合には、各実施例の水素透過膜の中間層を合金で形成することで、水素膨張に起因する耐久性の低下や水素透過性能の低下を抑えることができると共に、中間層に含まれる添加金属に応じた既述した効果が得られる。

【0052】

D-2. 燃料電池:

図 6 は、第 1 実施例の水素透過膜 10 を利用した燃料電池の構成の一例を表わす断面模式図である。図 6 は、単セル 30 を表わしているが、燃料電池は、この単セル 30 を複数積層することによって形成される。

【0053】

単セル 30 は、水素透過膜 10 と、水素透過膜 10 の一方の面上に形成された電解質層 32 と、電解質層 32 上に形成されたカソード電極 34 と、から成る MEA (Membrane Electrode Assembly) 31 を備えている。また、単セル 30 は、MEA 31 をさらに両側から挟持する 2 つのガスセパレータ 36, 37 を備えている。水素透過膜 10 と、これに隣接するガスセパレータ 36 との間には、水素を含有する燃料ガスが通過する単セル内燃料ガス流路 38 が形成されている。また、カソード電極 34 と、これに隣接するガスセパレータ 37 との間には、酸素を含有する酸化ガスが通過する単セル内酸化ガス流路 39 が形成されている。

【0054】

電解質層 32 は、プロトン伝導性を有する固体電解質から成る層である。電解質層 32 を構成する固体電解質としては、例えば、 BaCeO_3 、 SrCeO_3 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができる。この電解質層 32 は、水素透過膜 10 上に、上記固体酸化物を生成させることによって形成することができる。電解質層 32 を形成する方法としては、例えば、PVD、CVD など種々の手法を用いることができる。このように電解質層 32 を、緻密な金属膜である水素透過膜 10 上に成膜することにより、電解質層 32 を薄膜化し、電解質層 32 の膜抵抗をより低減することが可能となる。これにより、従来の固体電解質型燃料電池の運転温度よりも低い温度である約 200~600℃ 程度で発電を行なうことが可能となる。

【0055】

カソード電極 34 は、電気化学反応を促進する触媒活性を有する層である。本実施例では、カソード電極 34 として、貴金属である Pt から成ると共に多孔に形成した Pt 層を設けている。また、単セル 30 において、カソード電極 34 とガスセパレータ 37 との間、あるいは水素透過膜 10 とガスセパレータ 36 との間に、導電性およびガス透過性を有する集電部をさらに設けても良い。集電部は、例えば多孔質の発泡金属や金属メッシュの板材、あるいは、カーボクロスやカーボンペーパー、あるいはセラミックス等によって形成することができる。

【0056】

ガスセパレータ 36, 37 は、カーボンや金属などの導電性材料で形成されたガス不透過な部材である。ガスセパレータ 36, 37 の表面には、単セル内燃料ガス流路 38 あるいは単セル内酸化ガス流路 39 を形成するための所定の凹凸形状が形成されている。実際の燃料電池では、ガスセパレータ 36, 37 は別種の部材ではなく、その一方の面では、

所定の単セル 30 の単セル内燃料ガス流路 38 を形成し、他方の面では、上記所定の単セル 30 に隣接する単セル 30 の単セル内酸化ガス流路 39 を形成する。あるいは、隣り合う単セル 30 間において、一方の単セルが備えるガスセパレータ 36 と他方の単セルが備えるガスセパレータ 37 との間に、冷媒流路を設けることとしても良い。

【0057】

このような燃料電池によれば、第 1 実施例の水素透過膜 10 を備えることにより、金属拡散に起因する水素透過性能の低下を防止して、燃料電池の性能低下を防ぐことができる。燃料電池に用いる水素透過膜は、他の実施例の水素透過膜であっても良い。この場合には、各実施例の水素透過膜の中間層を合金で形成することで、水素膨張に起因する耐久性の低下や水素透過性能の低下を抑えることができると共に、中間層に含まれる添加金属に応じた既述した効果が得られる。

【0058】

なお、図 6 に示す燃料電池が備える水素透過膜では、図 1 に示した水素透過膜 10 とは異なり、電解質層 32 と接する面には、金属被覆層および中間層を設けない構成とすることも可能である。

【0059】

E. 変形例:

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0060】

E1. 変形例 1:

既述した第 2 ないし第 7 実施例では、中間層を構成する主金属は Ta としたが、他の金属を主金属として用いても良い。例えば、Ta と同様に 5 族金属に属し、水素透過性を有すると共に V および Pd よりも高融点であるニオブ (Nb) を、Ta に代えて主金属として用いても良い。さらに、他の 5 族金属であって金属ベース層 12 を構成する金属である V もまた、所定の添加金属と合金化することにより、金属ベース層 12 および金属被覆層 16 よりも高融点である水素透過性金属層となる場合には、このような所定の添加金属と共に中間層を構成する主金属として用いることが可能である。また、主金属は、Nb、Ta などの 5 族金属に限るものではなく、添加金属と合金化したときに、V を含有する金属ベース層および Pd を含有する金属被覆層よりも高融点であって、水素透過性能を有する合金となる金属であれば良く、これにより実施例と同様の効果を得ることができる。なお、中間層を構成する合金全体に対する主金属の割合は、組み合わせる添加金属に応じて、得られる合金の水素透過性能および融点が充分に高くなるように、50% を越える範囲で適宜設定すればよい。

【0061】

E2. 変形例 2:

中間層を構成する添加金属は、各実施例で挙げたもの以外としても良い。主金属と共に合金化することにより、金属ベース層および金属被覆層よりも高融点であって水素透過性を有する合金となる金属であれば良く、これにより実施例と同様の効果を得ることができる。添加金属として用いることができる金属としては、実施例に挙げた金属の他、例えばタングステン (W) を用いることができる。あるいは、例えば主金属を Ta としたときには、添加金属として Nb を用いることとしても良く、主金属を Nb としたときには、添加金属として Ta を用いることとしても良い。

【0062】

また、中間層を構成する添加金属として、複数種の金属を用いることによって、組み合わせる金属に応じた効果を得ることも可能である。例えば、第 4 実施例で添加金属として用いた Co、Ni、Cu、Mo、Ti から選択される金属と、第 5 実施例で添加金属として用いた Ag、Gd、Y、Pt から選択される金属とを組み合わせる添加金属として用いることができる。このような場合には、添加金属が金属ベース層 12 に拡散することにより

因する水素透過性能の低下を抑える効果と共に、添加金属が金属被覆層 16 に拡散すること起因する水素透過性能の低下を防止する効果を得ることが可能となる。添加金属として複数種の金属を組み合わせたときに得られる合金が、水素透過性を有する高融点合金となるならば、任意の組み合わせが可能である。

【0063】

E3. 変形例 3:

既述した第 1 ないし第 7 実施例の水素透過膜では、水素透過膜を、水素透過性を有する金属薄膜の自立膜としたが、ガス透過性を有する多孔質基材上に水素透過性金属を担持させることにより水素透過膜を形成してもよい。すなわち、金属被覆層、中間層、金属ベース層、中間層、金属被覆層の順で積層された金属層が形成されるように、多孔質の層上に、各金属層を順次形成した水素透過膜を用いることができる。このように多孔質基材上に担持された水素透過膜は、図 5 に示した水素抽出装置において、実施例の水素透過膜 10 に代えて用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】水素透過膜 10 の構成の概略を表わす断面模式図である。

【図 2】水素透過膜 10 の製造方法を表わす工程図である。

【図 3】水素透過係数の経時的な変化を調べた実験結果を表わす説明図である。

【図 4】水素透過膜 110 の構成の概略を現わす断面模式図である。

【図 5】水素抽出装置 20 の構成を表わす断面模式図である。

【図 6】水素透過膜を利用した燃料電池の構成の一例を表わす断面模式図である。

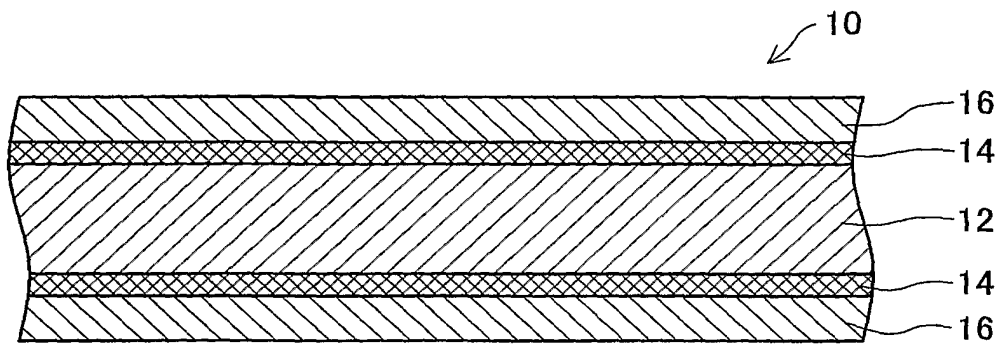
【符号の説明】

【0065】

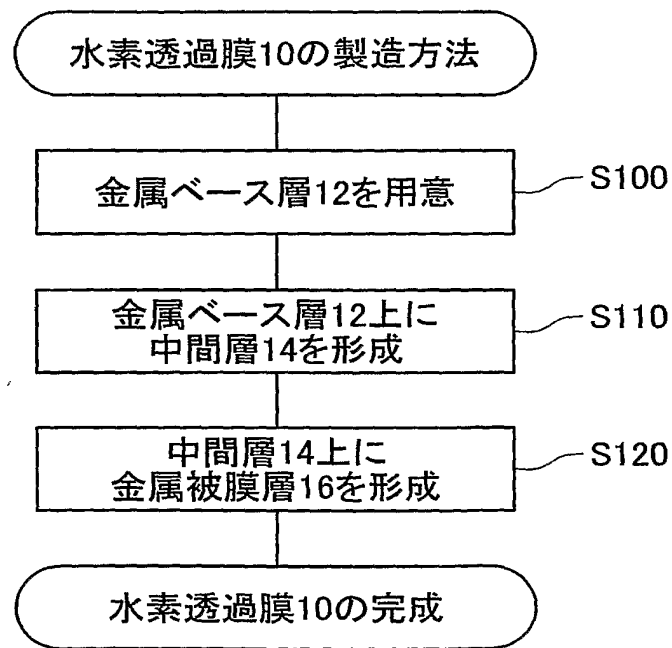
- 10, 110…水素透過膜
- 12…金属ベース層
- 14…中間層
- 16…金属被覆層
- 20…水素抽出装置
- 22…支持部
- 24…水素含有ガス路
- 26…パージガス路
- 30…単セル
- 31…MEA
- 32…電解質層
- 34…カソード電極
- 36, 37…ガスセパレータ
- 38…単セル内燃料ガス流路
- 39…単セル内酸化ガス流路
- 114…第 1 中間層
- 115…第 2 中間層

【書類名】 図面

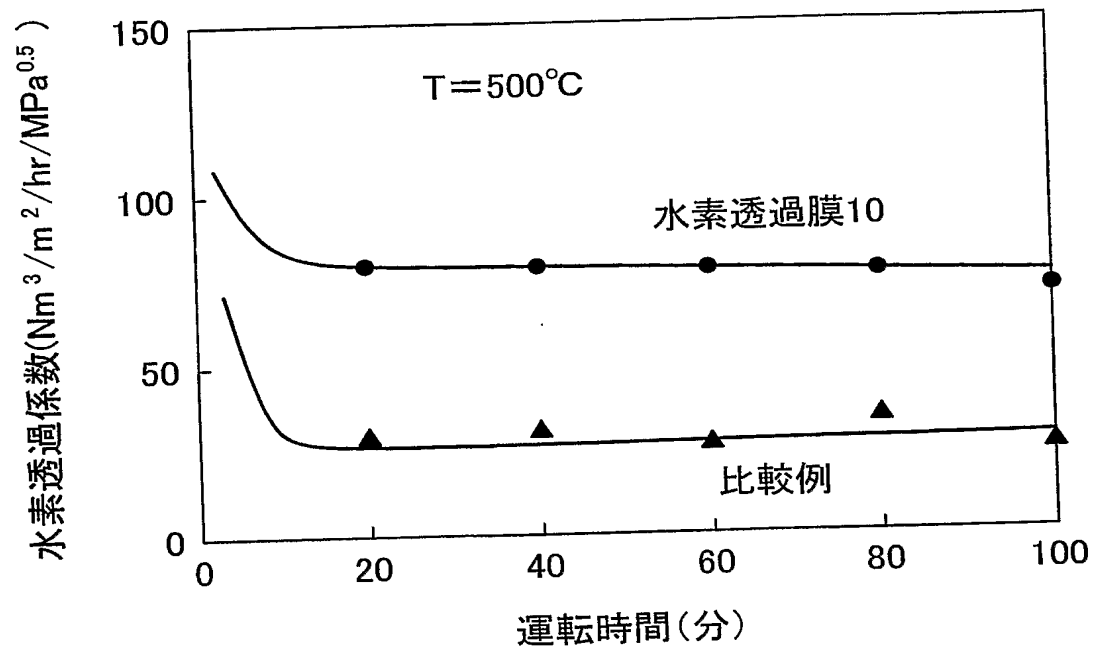
【図 1】



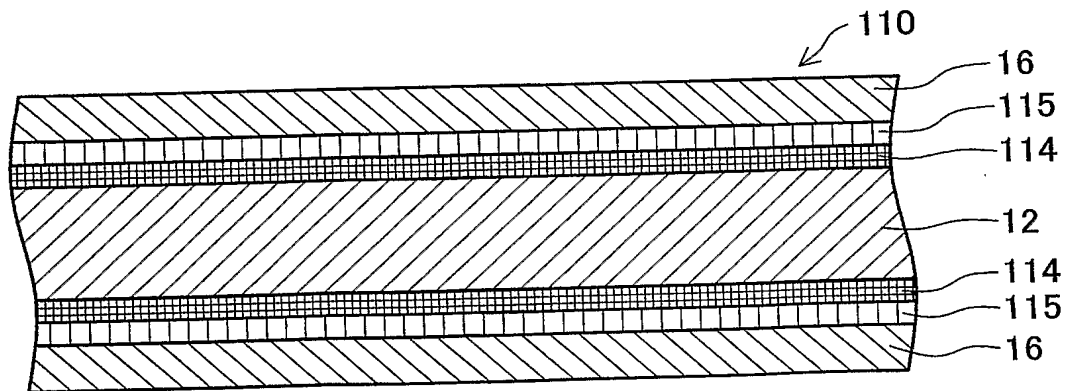
【図 2】



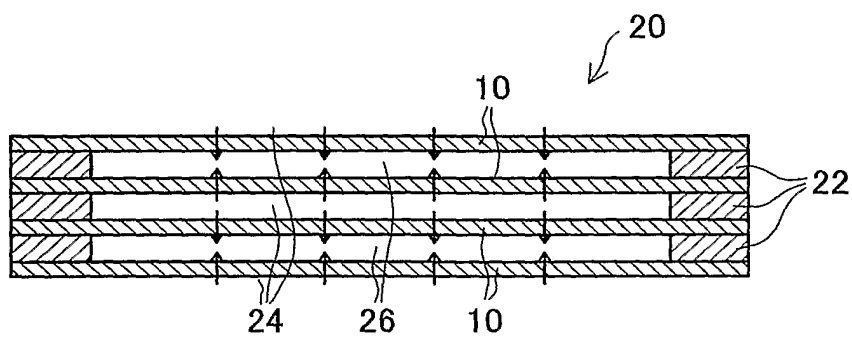
【図 3】



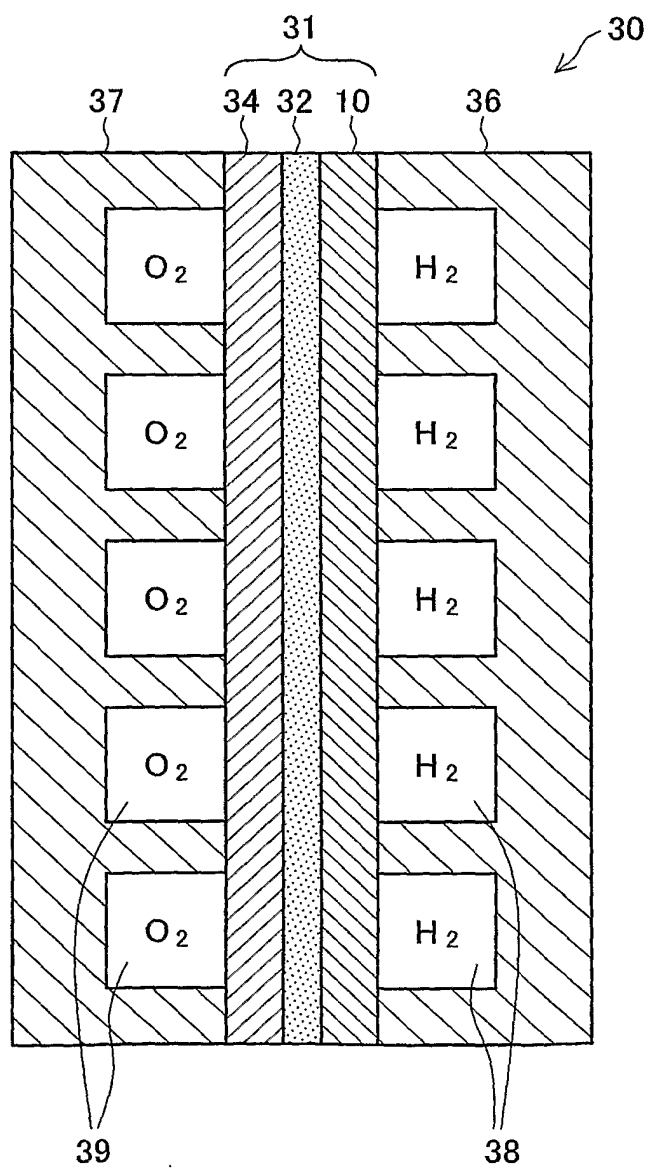
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素分子の解離反応および再結合反応を伴うことなく、水素透過膜における金属拡散を防止する。

【解決手段】 水素を選択的に透過させる水素透過膜 1 0 は、バナジウム (V) を含む金属ベース層 1 2 と、パラジウム (Pd) を含む金属被覆層 1 6 と、金属ベース層 1 2 と金属被覆層 1 6 との間に形成されると共に、金属ベース層 1 2 および金属被覆層 1 6 よりも融点が高く水素透過性を有する金属によって形成される中間層 1 4 と、を備える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 2 1 6 9 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 4 - 2 1 6 9 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
新規登録
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友電気工業株式会社